(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-196291 (P2002-196291A)

(43)公開日 平成14年7月12日(2002.7.12)

(51) Int.Cl.'	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G02F 1/01		G 0 2 F 1/01	E 2H079
1/139	i .	1/135	2H092
// G11C 11/42		G 1 1 C 11/42	Z

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 12 頁)

(21)出願番号	特顧2000−396656(P2000−396656)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社	
(22)出顧日	平成12年12月27日(2000, 12, 27)		東京都港区赤坂二丁目17番22号	
(CL) EURA EI	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	(72)発明者	小林 英夫	
		į	神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内	
		(72)発明者	タはかい 富士でロックス休み云紅内 曳地 丈人	
		(72)光明音	神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社海老名事業所内	
		(74)代理人	100079049	
			弁理士 中島 淳 (外3名)	

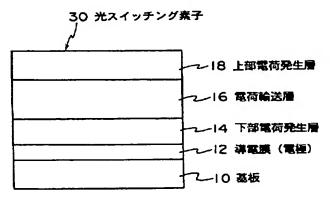
最終頁に続く

光スイッチング素子およびその製造方法、光書き込み型記録用媒体、デバイス、表示装置ならび (54) 【発明の名称】 に書き込み装置

(57)【要約】

上部電荷発生層を分散液塗布により形成した 場合でも感度の劣化が生じない光スイッチング素子およ びその製造方法、デバイス、光書き込み型記録媒体、表 示装置および書き込み装置を提供すること。

【解決手段】 基板上に少なくとも、電極層、下部電荷 発生層、電荷輸送層、および上部電荷発生層を順次積層 した、交流電界あるいは交流電流により駆動される機能 素子のスイッチングを行うための光導電スイッチング素 子において、上部電荷発生層が、少なくとも電荷発生 材、バインダーおよび電荷輸送層に損傷を与えない溶媒 を含む上部電荷発生層形成用分散液から作製されること を特徴とする光スイッチング素子とその製造方法、該素 子と機能素子を結合したデバイス、光書き込み型記録媒 体、表示装置および書き込み装置。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも、電極層、下部電荷発生層、電荷輸送層、および上部電荷発生層を順次積層した、交流電界あるいは交流電流により駆動される機能素子のスイッチングを行うための光導電スイッチング素子において、上部電荷発生層が、少なくとも電荷発生材、バインダーおよび電荷輸送層に損傷を与えない溶媒を含む上部電荷発生層形成用分散液から作製されることを特徴とする光スイッチング素子。

【請求項2】 前記溶媒が、プロトン系溶媒であり、か 10 つその溶解パラメータが9. 0以上であることを特徴とする請求項1に記載の光スイッチング素子。

【請求項3】 電荷輸送層のバインダーがポリカーボネート系樹脂であり、かつ、前記溶媒が分子中に少なくとも1以上のヒドロキシ基を有する溶媒であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光スイッチング素子。

【請求項4】 下部電荷発生層および上部電荷発生層の 少なくとも上部電荷発生層のバインダーが、ポリビニル ブチラール樹脂、ポリアミド樹脂カルボキシル変性塩化 20 ビニルー酢酸ビニル共重合体を含むことを特徴とする請 求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の光スイッ チング素子。

【請求項5】 前記溶媒が1ーブタノール、3ーメチルー3ーヒドロキシー2ーブタノン、または4ーメチルー4ーヒドロキシー2ーペンタノンの1種以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の光スイッチング素子。

【請求項6】 上部電荷発生層のバインダーがポリビニルプチラール樹脂またはポリアミド樹脂であり、また、前記溶媒が1ープタノール、3ーメチルー3ーヒドロキシー2ーブタノン、または4ーメチルー4ーヒドロキシー2ーペンタノンの1種以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の光スイッチング素子。

【請求項7】 上部電荷発生層の電荷発生材がクロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの生なくとも一種以上であり、上部電荷発生層のバインダーがポリビニルブチラール樹脂またはポリアミド樹脂であり、かつ、前記 40 溶媒が1ーブタノール、3ーメチルー3ーヒドロキシー2ーブタノン、または4ーメチルー4ーヒドロキシー2ーペンタノンの1種以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の光スイッチング素子。

【請求項8】 基板上に少なくとも、電極層、下部電荷発生層、電荷輸送層、および上部電荷発生層を順次積層することにより、交流電界あるいは交流電流により駆動される機能素子のスイッチングを行うための光導電スイッチング素子を製造する方法において、上部電荷発生層

2

が、少なくとも電荷発生材、バインダーおよび電荷輸送 層に損傷を与えない溶媒を含む上部電荷発生層形成用分 散液を電荷輸送層の上に塗布することにより形成される 工程を有することを特徴とする前記光スイッチング素子 の製造方法。

【請求項9】 請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の光スイッチング素子と機能素子を電気的に接続したデバイス。

【請求項10】 一組の基板の間に、少なくとも電極と表示層と光スイッチング素子と電極が積層されてなる光 むき込み型記録用媒体において、前記光スイッチング素子が請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の光スイッチング素子であって、該素子の上部電荷発生層が表示層側に位置し、かつ少なくともむき込み光が入射する側の基板および電極が光透過性であることを特徴とする光きき込み型記録用媒体。

【請求項11】 請求項10に記載の光書き込み型記録 用媒体、前記記録媒体を駆動するための記録媒体駆動装 置、前記記録媒体に光書き込みを行う書き込み装置およ び制御手段を少なくとも備える表示装置。

【請求項12】 請求項10に記載の光書き込み型記録 用媒体を接続することが可能な記録媒体駆動装置、前記 記録媒体に光書き込みを行う光書き込み装置および制御 装置を少なくとも備える書き込み装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、光スイッチング素子これを用いる光書き込み型記録用媒体等のデバイス、表示装置および書き込み装置に関する。

[0002]

30

【従来の技術】近年、光導電性スイッチング素子と表示素子を組み合わせた光書き込み型空間変調デバイスが開発され、ライトバルブとしてプロジェクター等に実用化されているほか、"液晶空間変調機と情報処理"液晶、Vol.2,No.1, '98, pp3-18にあるように、光情報処理の分野にも可能性が検討されている。光書き込み型空間変調デバイスは、所定の電圧を素子に印加しつつ、受光した光量により光導電性スイッチング素子のインピーダンスを変化させ、表示素子に印加される電圧を制御することにより、表示素子を駆動し、画像を表示するものである。特に、光書き込み型空間変調デバイスの表示制御素子にメモリ性のある素子を用いて、切り離し可能にした光書き込み型媒体は、電子ペーパー媒体として注目されている。

【0003】また、光書き込み型媒体の表示制御素子としては、例えば、ポリマーに分散しメモリ性を付与したネマチック液晶、コレステリック液晶、強誘電液晶のような液晶表示素子、あるいは電気泳動素子や電界回転素子、トナー電界移動型素子や、これらをカプセル化した素子等が検討されている。これら、受光した光量により

電圧あるいは電流を制御できるような光スイッチング素 子としては、例えば、アモルファスシリコン素子、有機 光導電体を用いた機能分離型二層構造のOPC素子のほ か、さらに、本発明者らにより、特開2000-180 888号公報により提供された、電荷輸送層(CTL)の上 下に電荷発生層(CGL)、を形成した構造(以下、デュアル CGL構造(dual CGL structure)と称する)のOPC素子が知 られている(図1)。特にOPC素子は、高温の熱処理を必要 としないため、PETフィルムなどのフレキシブル基板へ の適用も可能であり、かつ、真空プロセスも無いために 安価に作製できるという利点を有する。なかでも、前記 Dual CGL構造は、交流駆動が可能であり、表示素子に液 晶素子を用いた場合においても、印加電圧に含まれるバ イアス成分によりイオンの移動に起因した画像の焼付き 現象も生じにくいため、特に有効な構造である。この光 スイッチング素子を電子ペーパーに適用した光書き込み 型電子ペーパーの概念図を図1に示す。

【0004】この光スイッチング素子に用いる、電荷発生層の作製方式には蒸着やスパッタリング等真空プロセスを使う方式と少なくともバインダー樹脂とその溶媒と電荷発生材を分散させた分散液を塗布するという方式があるが、真空プロセスを用いる方式では、装置が高価になるため、低価格な媒体の作製が困難である一方、塗布型では、安価に大量生産が可能であり、コスト的に優位であるため、電荷輸送層の作製方式としては、塗布型が注目されている。

【0005】しかしながら、この構造を塗布方式で作製するためには以下のような問題があった。アッパーCGL作製時に、CG分散液の溶剤が、電荷輸送層に損傷を与えるという問題である。通常、電荷輸送層はバインダーとしてポリカーボネート系が適用される一方、電荷発生材の分散液の溶媒にはモノクロロベンゼンなどのクロ系溶剤が適用される。このため、電荷輸送層上に電荷発生層を積層した場合、ポリカーボネートが膨潤し、、動業の光スイッチング素子は、動作時に、通常の電荷輸送層/電荷発生層である2層機能分離構造のOPCでは生じない現象である電荷輸送層から電荷発生層へキャリアの再突入現象を生じるが、このとき損傷の受けた電荷輸送層/電荷発生層界面では効率が低下し、感度劣化が生じる可能性がある。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のごとき問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、上部電荷発生層を分散液塗布により形成した場合でも感度の劣化が生じない光スイッチング素子およびその製造方法、デバイス、光書き込み型記録用媒体、表示装置および書き込み装置を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】前記目的は、以下の光ス イッチング素子およびその製造方法、デバイス、光書き 4

込み型記録用媒体、表示装置およびむき込み装置を提供 することにより解決される。

(1) 基板上に少なくとも、電極層、下部電荷発生層、 電荷輸送層、および上部電荷発生層を順次積層した、交 流電界あるいは交流電流により駆動される機能素子のス イッチングを行うための光導電スイッチング素子におい て、上部電荷発生層が、少なくとも電荷発生材、バイン ダーおよび電荷輸送層に損傷を与えない溶媒を含むとき 電荷発生層形成用分散液から作製されることを特徴と る光スイッチング素子。本発明の光スイッチング素子 は、上部電荷発生層が、電荷発生材、バインダーおとと 電荷輸送層に損傷を与えない溶媒を含む上部電荷発生層 形成用分散液から作製されるので、高品質かつ低コスト で作製し得る光スイッチング素子であり、また、電荷 送層が、上部電荷発生層の形成の際に損傷を受けること がないので、光スイッチング素子としての感度劣化が生 じない。

【0007】(2) 基板上に少なくとも、電極層、下部電荷発生層、電荷輸送層、および上部電荷発生層を順次積層することにより、交流電界あるいは交流電流により駆動される機能素子のスイッチングを行うための光導電スイッチング素子を製造する方法において、上部電荷発生層が、少なくとも電荷発生材、バインダーおよび電荷輸送層に損傷を与えない溶媒を含む上部電荷発生層形成用分散液を電荷輸送層の上に塗布することにより形成される工程を有することを特徴とする前記光スイッチング素子の製造方法。本発明の光スイッチング素子の製造方法は、上部電荷発生層を分散液塗布により形成することができるので、高品質の光スイッチング素子を低コストで作製することができる。

(3)前記(1)に記載の光スイッチング素子と機能素子を電気的に接続したデバイス。前記光スイッチング素子を種々の機能素子と組み合わせることにより従来のものと同等のデバイスを低コストで得ることができる。

【0008】(4)一組の基板の間に、少なくとも電極と表示層と光スイッチング素子と電極が積層されてなる光書き込み型記録用媒体において、前記光スイッチング素子が前記(1)に記載の光スイッチング素子であって、該素子の上部電荷発生層が表示層側に位置し、かつ少なくとも書き込み光が入射する側の基板および電極が光透過性であることを特徴とする光書き込み型記録用媒体。本発明の光書き込み型記録用媒体は、前記のごとき光スイッチング素子を用いているため、記録感度が劣化することがない。

- (5)前記(4)に記載の光費き込み型記録用媒体、前 記記録媒体を駆動するための記録媒体駆動装置、前記記 録媒体に光費き込みを行う費き込み装置および制御手段 を少なくとも備える表示装置。
- (6) 前記(4) に記載の光書き込み型記録用媒体を接続することが可能な記録媒体駆動装置、前記記録媒体に

光書き込みを行う光書き込み装置および制御装置を少な くとも備える書き込み装置。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明の光スイッチング素子は、 基本的には光透過性の基板、光透過性の電極層、下部電 荷発生層、電荷輸送層および上部電荷発生層から構成さ れるものである。(なお、以下においては「光透過性」 という性質を「透明」と表現することがある。) 図1を用いて、本発明の光スイッチング素子を説明す る。図1は本発明の光スイッチング素子30(デュアル 10 CGL 構造の光スイッチング素子)の構造を示し、図1 中、10は基板、12は導電膜(電極)、14は下部電 荷発生層、16は電荷輸送層、18は上部電荷発生層を それぞれ示す。以下で説明するデバイスあるいは光書き 込み媒体においては、上部電荷発生層が機能層たとえば 表示層側に位置することになる。

【0010】また、下部および上部電荷発生層の電荷発 生材としては、ペリレン系、フタロシアニン系、ピスア ゾ系、ジチオピトケロピロール系、スクワリリウム系、 アズレニウム系、チアピリリウム・ポリカーボネート系 など光照射により電荷が発生する有機材料が適用可能で ある。特に、クロロガリウムフタロシアニンやヒドロキ シガリウムフタロシアニン、チタニルフタロシアニンが 高感度な電荷発生材料として適用可能であるが、中で も、(1)結晶構造がX線回折スペクトルにおけるブラ ッグ角 (2θ±0.2°) が、少なくともi)7.4°、16. 6°、25.5°及び28.3°、ii)6.8°、17.3°、23.6°及 $U26.9^{\circ}$ 、 $\pm thiii)8.7^{\circ} \sim 9.2^{\circ}$ 、 17.6° 、 24.0° 、 27.4°及び28.8°に強い回折ピークを有するクロロガリ ウムフタロシアニン、(2)結晶構造がX線回折スペク トルにおけるブラッグ角 $(2\theta \pm 0.2^{\circ})$ が、少なく ともi) 7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6°、25.1 ゜および28.3゜、i i)7.7゜、16.5゜、25.1゜および26.6 °、iii)7.9°、16.5°、24.4°および27.6°、iv)7.0 $\sqrt{7.5}^{\circ}$ $\sqrt{10.5}^{\circ}$ $\sqrt{11.7}^{\circ}$ $\sqrt{12.7}^{\circ}$ $\sqrt{17.3}^{\circ}$ $\sqrt{18.1}$ °、24.5°、26.2°および27.1°、v)6.8°、12.8°、 15.8° および26.0°、またはvi)7.4°、 9.9°、25.0 °、26.2°および28.2°に強い回折ピークを有するヒド ロキシガリウムフタロシアニン、および(3)結晶構造 がX線回折スペクトルにおけるブラッグ角 (2 θ ±0. 2°)が、i)少なくとも9.3°および26.3°に強い回 折ピークを有するか、またはii)9.5°、9.7°、11.7 ゜、15゜、23.5゜、24.1゜、および27.3゜に強い回折ビ ークをもつチタニルフタロシアニン、が高感度であり好 ましく、これらの群より選ばれる少なくとも一種類以上 の電荷発生材を用いることができる。

【0011】下部および上部電荷発生層のバインダー樹 脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアリレー ト樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニ ルー酢酸ビニル樹脂、カルボキシル変性塩化ビニルー酢 50 いは分散液を用いるスピンコート法、ディップ法などが

酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂(ナイロン樹脂を含 む)、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビ ニルピリジン樹脂、セルロール樹脂、ウレタン樹脂、エ ポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポ リビニルピロリドン樹脂などが適用可能である。特に、 ポリビニルプチラール樹脂、およびポリアミド樹脂、な かでもメトキシメチル化6ナイロン等のナイロン系樹脂 は、アルコール系およびケトアルコール系の多くに可溶 であり、効果的である。また、カルボキシル変性塩化ビ ニルー酢酸ビニル共重合体は、ケトアルコールに可溶で あり、かつ、電荷発生材料であるヒドロキシガリウムフ タロシアニン等を良好に分散させるため、好ましいバイ ンダー樹脂である。

【0012】下部電荷発生層の作製方法としては、真空 蒸着法やスパッタ法などドライな膜形成法のほか、溶液 あるいは分散液を用いるスピンコート法、ディップ法な どが適用可能である。いづれの方式も、a-Siやフォトダ イオード作製におけるような基板加熱や厳しい工程管理 は不要である。また、上部電荷発生層は上部電荷発生層 用塗布液をスピンコート法、ディップ法、スプレーコー ト法、カーテンコート法、グラビア等各種印刷法などに より塗布することにより作製される。上部および下部電 荷発生層の膜厚は、10nm~1 μm、好ましくは20nm~50 Onmが適切である。10nmより薄いと光感度が不足しかつ 均一な膜の作製が難しくなり、また、1 μmより厚くな ると、光感度は飽和し、膜内応力によって剥離が生じ易 くなる。

【0013】電荷輸送材料としては、トリニトロフルオ レン系、ポリビニルカルバゾール系、オキサジアゾール 系、ピラリゾン系、ヒドラゾン系、スチルベン系、トリ フェニルアミン系、トリフェニルメタン系などが適用可 能である。また、LiClO4を添加したポリビニルアルコー ルやポリエチレンオキシドのようなイオン導電性材料の 適用も可能である。

【0014】この電荷輸送層に対するバインダー樹脂と しては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メ タクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポ リ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニル アセテート樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、塩化 ピニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢 酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイ ン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコンーアルキッド樹 脂、フェノールーホルムアルデヒド樹脂、スチレンーア ルキッド樹脂、ポリーNービニルカルバゾール、ポリシ ラン等が適用可能である。とくに、ポリカーポネート樹 脂は、バインダーとした場合、電荷輸送材の特性を改善 するため、大変有効である。

【0015】電荷輸送層の作製方法としては、真空蒸着 法やスパッタ法などドライな膜形成法のほか、溶液ある 適用可能である。電荷輸送層の膜厚は、 $0.1~\mu$ m $\sim 100~\mu$ m、好ましくは $1~\mu$ m $\sim 10~\mu$ mが適切である。 $0.1~\mu$ mより薄いと耐電圧が低くなって信頼性確保が困難となり、また、 $100~\mu$ mより厚くなると、機能素子とのインピーダンスマッチングが困難となって設計が難しくなるため、前記の範囲が望ましい。

【0016】本発明においては、前記のごとき構造を有する光スイッチング素子において、上部電荷発生層を、少なくとも電荷発生材、バインダーおよび電荷輸送層に損傷を与えない溶媒を含む上部電荷発生層形成用分散液 10から作製することを特徴とするものである。ここで、電荷輸送層の損傷とは、電荷輸送層上に作製する上部電荷発生層作製用の溶媒により、電荷輸送層において電荷輸送層の膨潤や、電荷輸送材あるいはバインダー樹脂の溶解、あるいは溶媒と接触した電荷輸送材の結晶化などにより前述した表面性の劣化や、電気特性の劣化が生じることをいう。上部電荷発生層をこのように作製することにより、低コストで高感度なDual CGL構造の光スイッチング素子を得ることができる。

【0017】本発明において用いられる溶媒としては、 電荷輸送層を構成する材料にもよるが、一般に、アルコ ール系、ケトン系、エーテル系、エステル系などの溶媒 が有効である。なかでも、アルコール等の分子中に水酸 基を有する溶媒は、ポリカーボネート系樹脂をバインダ ーとした電荷輸送層上に作製する電荷発生層用分散液の 溶媒として最適である。また、本発明において用いられ る溶媒は、プロトン系溶媒であり、かつその溶解パラメ ータ (SP値) が 9. 0以上であることが好ましい。一 般に電荷輸送材には、アルコールなどのプロトン系溶媒 に不溶あるいは難溶である物質が多く用いられる。一 方、電荷輸送層のバインダー樹脂は電荷輸送材と相溶性 のある樹脂が選択されるが、その際、その可溶性に関し ては、電荷輸送材と同様な性質の樹脂、すなわち、プロ トン系溶媒に不溶あるいは難溶である樹脂が選択される からである。また、一般に電荷輸送層に用いられるバイ ンダー樹脂の溶解パラメータは8.0~9.0程度であ るため、難溶性を高めるために、9. 0以上の溶媒を用 いることが有用である。

【0018】適用可能なアルコールとは分子中に1以上の水酸基を有する化合物であり、たとえばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソプチルアルコール、tert-ブチルアルコール、2-メチルー1ーブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチルー2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1ーヘキサノール、2ーメチル-1-ブタノール、4ーメチル-2-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、1ーペプタノール、2ーペプタノール、3ーペプタノール、1ーオクタノール、2ーオクタノール、2ーオクタノール、2ーエチル-1ーヘキサノ

Ω

 $-\nu$ 、 $1-J+J-\nu$ 、3,5,5-hリメチル- $1-\alpha$ キサノール、 $1-\ddot{r}$ カノール、 $1-\ddot{r}$ カノール、 $1-\ddot{r}$ カノール、 \ddot{r} カリール、 \ddot{r}

【0019】また、分子中に水酸基とケト基を有する化合物も有効であり、例えば、3ーメチルー3ーヒドロキシー2ブタノン、4ーメチルー4ーヒドロキシー2ーペンタノン等のケトアルコールが適用可能である。

ルー1、3-ヘキサンジオール、グリセリン、2-エチ

ルー2- (ヒドロキシメチル) -1, 3-プロパンジオ

ール、1,2,6-ヘキサントリオール等である。

【0020】もちろん、これらの溶剤を数種類混ぜてもよいほか、これらを主成分とすれば、これ以外の溶剤を、電荷輸送層に損傷を与えない範囲で混合することも可能である。たとえば、ポリカーボネートを溶解することも初であっても、少量混合し、表面性に影響を与えないでいどにわずかにポリカーボネートを溶解することも可能である。例えば表面性については、表面あらさの変化がRaでみて、0.4um以下であれば、表面性が媒体特性に与える影響はほとんど無く表面性劣化にはならない。また、電荷輸送材が溶け出したり、結晶化しない範囲で、例えばシクロヘキサノン等を添加し、分散性をあげることも可能である。この場合はシクロヘキサノンと溶の比(体積比)は、1:100ないし1:2程度が適している。

【0021】前記上部電荷発生層用分散液の調製については、バインダーと電荷発生材の比は質量比で、1:20から20:1程度が好適であるが、更に好ましくは1:3から3:1である。1:20以下では結着力が小さくなり、また、20:1では電気特性が劣化する。また、上部電荷発生層用分散液の固形分合有量の濃度は、1~30質量%程度が好適であるが1%以下では膜厚が薄すぎて電気特性が得られず、30%以上では粘度が高すぎて膜形成が困難になるので前記範囲が適切である。

【0022】特に、前記の特定の結晶構造を有するフタロシアニンを含む高感度の電荷発生材料を分散させるためには、バインダー樹脂としてポリビニルブチラール樹脂を、また溶媒として、1-ブタノン、3-メチル-3-ヒドロキシー2ブタノン、4-メチルー4ヒドロキシー2ーペンタノンを用いると、前記電荷発生材を良好に分散させることができるため、大変有効である。

」 【0023】また、本発明の光スイッチング素子の基板

としては、ガラス、PET (ポリエチレンテレフタレー ト)、PC(ポリカーボネート)、ポリエチレン、ポリ スチレン、ポリイミド、PES(ポリエーテルスルホ ン) 等の基板が用いられる。また、光導電層(電荷発生 層、電荷輸送層)に有機材料を用いる場合には高温で熱 処理をする工程がないので、フレキシブル基板が得られ ること、成形が容易なこと、コストの点などから光透過 性のプラスチック基板を用いることが有利である。基板 の厚みとしては、一般的には100μmから500μm程 度が好適である。また、本発明における電極層として は、ITO膜、Au、SnO2、Al、Cu等が用いら れる。また、基板および電極は、必ずしも光透過性であ る必要はない。すなわち、特願平11-273663号 に示すように、光魯き込み型記録用媒体の表示素子が、 メモリ性を有し、かつ、表示に必要な波長を選択的に反 射する選択反射性または後方散乱性の表示素子である場 合には、表示側から書き込むことが可能であるので、こ の場合には少なくとも表示素子側の基板および電極層が 光透過性であればよい。したがって、表示素子側から光 **書き込みをする場合、光スイッチング素子の基板あるい** は電極層は光透過性である必要はなく、電極層としてA 1層を用いることができる。

【0024】また、本発明の光スイッチング素子においては、上記の光スイッチング素子の電荷輸送層の上下に形成された電荷発生層の光導電特性が同一でない場合、特開2000-180888号公報の[0022]ないし[0025]に記載のごとき、直流成分除去可能な容量成分をもつ機能膜、すなわち直流成分除去用機能膜を光スイッチング素子に設けることが実効的な直流バイアスを除去するのに有効である。

【0025】また、直流成分除去用機能膜の他に、他の機能層を設けることも可能である。たとえば、電極と電荷発生層の間にキャリアの突入を防ぐ層を形成することができる。また、反射膜や遮光膜を形成することも可能であるし、これらの複数の機能を兼ねた機能層でも良い。このような機能層は電流の流れを著しく妨げない範囲で適用可能である。また本発明の光スイッチング素子の構造としては、電荷輸送層間に電荷発生層を作製し、電荷発生層/電荷輸送層/電荷発生層/電荷輸送層/電荷発生層/電荷輸送層/電荷発生層/電荷輸送局/電荷発生層等のような構成とすることも可能である。

【0026】本発明の光スイッチング素子は、光スイッチング素子に交流電界を印加した場合にその電圧対称性が優れていることに加え、上部電荷発生層が、電荷発生材、バインダーおよび電荷輸送層に損傷を与えない溶媒を含む上部電荷発生層形成用分散液から作製されるので、高品質かつ低コストで作製し得る光スイッチング素子であり、また、電荷輸送層が、上部電荷発生層の形成の際に損傷を受けることがないので、光スイッチング素子としての感度劣化が生じない。

【0027】この光スイッチング素子は、以下で説明す 50 のの方が効果的である。上記メモリ性を有する機能素子

10

るような機能素子に電気的に接続して用いることができ る。光スイッチング素子と機能素子は直列接続であって も並列接続であっても構わないし、これらの組み合わせ であっても構わない。更にほかの素子と接続されていて もよい。前記機能素子としては、画像表示のための液晶 表示素子、エレクトロクロミック、電気泳動素子、電界 回転素子等の表示素子、画像表示以外の空間変調素子や 光演算素子、記憶装置に用いるメモリ素子、サーマルへ ッド用画像記録素子等が挙げられる。本発明の光スイッ チング素子は、画像表示素子、特に液晶表示素子のスイ ッチングを行わせるのに効果的である。液晶表示素子を 用いた場合は、光書き込み型液晶空間変調素子として使 用することが可能である。特に、液晶表示デバイスは、 交流駆動が基本であり、上述したように直流成分を嫌う ため、本発明の光スイッチング素子の適用が効果的であ る。使用できる液晶は、ネマチック、スメクチック、デ ィスコチック、コレステリック系などである。

【0028】また、本発明の機能素子としては、メモリ 性のある機能素子を挙げることができる。メモリ性のあ る機能素子としては、上記液晶表示素子のうちメモリ性 のある液晶表示素子を挙げることができる。メモリ性の ある液晶とは、液晶を電圧印加により配向制御した後、 電圧印加を解除した後も、一定時間、液晶の配向が保た れる特徴を持った液晶である。たとえば、ポリマー分散 型液晶(PDLC)やカイラルスメクチックC 相等の強誘電性 液晶、あるいはコレステリック液晶等である。また、こ れらをカプセル化した液晶素子でも適用可能である。メ モリ性を有する液晶はそのメモリ性ゆえに、画像表示保 持のための電力を必要とせず、また、後述の一体化した デバイスを作製し、本体から分離して使用することが可 能である。また、そのデバイスの作製を安価に行うこと ができる。また、メモリ性のある表示素子としては、上 記液晶表示素子の他、エレクトロクロミック素子、電気 泳動素子、電界回転素子を挙げることができる。

40

として、メモリ性を有する液晶素子と光導電スイッチングを一体化したデバイス(画像表示媒体)は、本発明を有する液晶素子のなかでも、コレステリック液晶はテクなかでも、コレステリック液晶素子のなかでも、コレステリック液晶表示大性能が優れているため、コレステデーを表子を一体化した、カウ液晶表示素子と光スイッチング素子を一体化した、ボスが特に画像表示媒体として望ましい。さら流成した、ボススが特に画像表示媒体として望ましい。さら流成した、ボススが特に直の光スイッチング素子の上部電荷発生層と機能素子を直列に接続したデバイスにおいて、光に素子を直列に接続したデバイスにおいて、光に素子を直列に接続したデバイスにおいて、光に素子を下が発生である。たとえば光スイッチング素子の上部電荷発生層と機能素子を開離する。ための隔離層や直流成分除去用機能膜等が挙げられる。

【0030】本発明の光スイッチング素子と機能素子と を一体化したデバイスの一例として、図2に前記のごと き機能膜を備えた光書き込み型空間変調デバイス(光書 き込み型記録用媒体) の概念図を示す。この光書き込み 型記録用媒体20は、光スイッチング素子30、表示素 子40および光スイッチング素子と表示素子の間に挟ま れた機能膜50より構成され、光スイッチング素子30 は基板31、電極32、下部電荷発生層33、電荷輸送 層34および上部電荷発生層35より構成され、表示素 子40は、基板41、電極42および表示層(液晶層 等) 43から構成される。図から明らかなように、上部 電荷発生層35を表示素子側に位置させる。前記光書き 込み型記録用媒体20において、光書き込みが光スイッ チング素子側あるいは表示素子側から行なわれるかによ り、光入射側の素子の基板および電極を光透過性にする ことが必要である。電極32と42の間に交流電界が印 加される。

【0031】本発明においては、上記のごとき光スイッ チング素子と機能素子を一体化させたデバイスに、該デ バイスを駆動する駆動機構を電気的に接続させて、様々 な機能を発揮する装置を作製することができる。またこ の際、該駆動機構を該デバイスと切り離し可能に構成す ることにより、デバイスを装置本体から切り離して閲覧 に供したり、配付したりすることができる。機能素子と してはメモリ性のある機能素子、表示素子、メモリ性の ある表示素子、液晶表示素子、メモリ性のある液晶表示 素子あるいはコレステリック液晶表示素子等が挙げられ るが、特にメモリー性のある機能素子、例えばメモリー 性のある液晶表示素子、中でもコレステリック液晶表示 素子が好ましく用いられる。また、上記装置のデバイス が、前記の直流成分除去用機能膜を備えたデバイスの場 合には、交流電界により駆動する際の電圧対称性がさら に改善されることになる。

【0032】次に、本発明の表示装置について説明する。図3に表示装置の一例の概略図を示す。図3で示さ 50

12

れる表示装置は、記録媒体駆動装置、費き込み装置およ びこれらを制御する制御装置から構成される。これらの 装置は一つにまとめられていてもよいし、分離していて もよい。記録媒体駆動装置は、波形発生手段62、入力 信号検知手段64、制御手段66およびコネクター65 からなる。コネクタ65は、光スイッチング素子側基板 の透明電極と、表示素子側基板の電極に接続するための コネクタで、それぞれの側に接点を有し、記録媒体駆動 装置と光書き込み型記録用媒体20を自在に分離するこ とが可能である。書き込み装置は、制御手段82、光パ ターン生成手段(たとえば透過型TFT液晶ディスプレ イ) 8 4 および光照射手段(たとえばハロゲン光源) 8 6よりなり、制御手段82はPCにつながっている。ま た、制御装置は記録媒体駆動装置および書き込み装置を 制御するためのものであり、制御手段70、駆動波発生 信号出力手段72および光書き込みデータ出力手段74 からなる。なお、前記光費き込み型記録用媒体20は、 この場合、光スイッチング素子30と表示素子40の間 に直流成分除去用機能膜52を備えている。

【0033】光書き込み手段による光書き込みと同期し て、表示のための駆動パルスを印加する電圧印加手段 (図示せず) は、印加パルスの生成手段、出力するため のトリガ入力を検知する手段を有する。パルス生成手段 には例えば、ROM のような波形記憶手段とDA変換手段と 制御手段とを有し、電圧印加時にROM から読み出した波 形をDA変換して空間変調デバイスに印加する手段が適用 可能であるし、また、ROM ではなくパルス発生回路のよ うな電気回路的な方式でパルスを発生させる手段が適用 可能であるが、このほかにも駆動パルスを印加する手段 であれば特に制限なく使用することができる。書き込み 装置としては、空間変調デバイスの光入射側に照射する 光のパターンを生成する手段と、そのパターンを空間変 調デバイスに照射する光照射手段とを有する。パターン の生成には、例えば、TFTを用いた液晶ディスプレ イ、単純マトリックス型液晶ディスプレイ等透過型のデ ィスプレイが適用可能である。光照射手段としては、蛍 光ライト、ハロゲンランプ、エレクトロルミネッセンス (EL) ライト等、空間変調デバイスに照射できるもので あれば適用可能である。また、パターン生成手段と光照 射手段を兼ね備えたELディスプレイやCRT、フィール ドエミッションディスプレイ(FED)など発光型ディ スプレイも適用可能であることはいうまでもない。前記 のほかにも、空間変調デバイスに照射する光量、波長、 照射パターンを制御できる手段であれば、それ以外であ っても構わない。

【0034】本発明における機能素子を駆動する駆動方法としては、特に制限されないが、交流電圧、周波数、照射光量および波長制御が適用可能である。本発明の記録装置あるいは記録方法において印加する印加電圧は交流電圧であるが、波形としてはサイン波、矩形波、三角

13

波などが使用可能である。もちろんこれらを組み合わせたものでも、まったく任意の波形であっても適用可能である。また、表示性能等改善のため、単独では表示の切り替えのできないようなサブバルスを駆動バルスに付加してもよい。表示素子によっては、若干のバイアス成分印加が有効な場合があるが、本発明のデバイスにおいて、それを採用しても良いことはもちろんである。

[0035]

【実施例】以下に実施例を示し本発明をさらに具体的に 説明するが、本発明はこれらの実施例により限定される ものではない。なお、以下において%は「質量%」を、 部は「質量部」を意味する。

実施例1

ここでは、光スイッチング素子をより単純化したものとして、ITOを積層した透明PET基板上に、電荷輸送層を作製したものを各溶剤に浸漬して、電荷輸送層の表面を評価した。使用した溶剤は2-プロパノール、1-ブタノール、3-メチルー3-ヒドロキシー2-ブタノンである。電荷輸送層の作製には、電荷輸送材N,N-bis(3,4-dimethylphenyl)biphenyl-4-amineと、バインダー樹脂PolyCarbonate bisphenol-2、(ポリ(4,4'-シクロヘキシリデンジフェニレンカーボネート))をそれぞれ4:6の質量比率で混合した後、これをモノクロロベンゼンに溶解させ10%の溶液としたものを用いた。この溶液を用いディップコートにより、120mm/minの速度で引き上げ、前記ITO膜の上に3μm厚の電荷輸送層を作製した。

【0036】実施例2 (光スイッチング素子-OPCセル)

この例においては、光スイッチング素子の光感度を評価するために、OPCセルを作製した。下部電荷発生層用分散液として、X線回折のブラッグ角が 7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6°、25.1°および28.3°にピークをもつヒドロキシガリウムフタロシアニンを電荷発生材とし、バインダー樹脂としてポリビニルブチラールを用い、両者の質量比率を1:1とし、これを、ジアセトンアルコール(プロトン系溶媒、SP値9.41)に混合(濃度4%)した後、ペイントシェーカーにより1時間分散させ、分散液を作った。この分散液をスピンコート法により 125 μ m厚のITO付きPETフィルム(東レハイビーム)のITO面上に、塗布後、乾燥させ、下部電荷発生層を0.2 μ m厚に形成した。

【0037】電荷輸送層用溶液として、電荷輸送材N, N-bis(3,4dimethylphenyl)biphenyl-4-amine、とバインダー樹脂PolyCarbonate bisphenol-Z、(ポリ(4.4'-シクロヘキシリデンジフェニレンカーボネート))をそれぞれ4:6の質量比率で混合した後、これをモノクロロベンゼンに溶解させ10%の溶液としたものを調製した。この溶液をディップコートにより、120mm/minの速度で引き上げ、下部電荷発生層上に3μm厚の電荷輸送層を作製し

14

た。

【0038】電荷輸送層の上に、上部電荷発生層を、前記下部電荷発生層と同様にして0.2 μm厚に形成した。このようにして、基板、下部電荷発生層、電荷輸送層および上部電荷発生層よりなる光スイッチング素子を作製した。前記光スイッチング素子の上部電荷発生層の上に、50Å厚さのAu電極を作製し、OPCセルとした。作製したOPCセルをインピーダンス測定装置に接続し、これに光照射下および暗時下において、交流サイン波50Hzを印加し、その電圧による明暗時のコントラストを測定し光スイッチング特性を測定した。

【0039】 実施例3

実施例2の光スイッチング素子において、上部電荷発生層を作製する際の溶媒であるジアセトンアルコールを1ーブタノール(プロトン系、SP値11.6)に変更する他は同様にして、光スイッチング素子を作製した。

【0040】実施例4(光書き込み型記録用媒体) この例では、実施例2で作製した光スイッチング素子 と、メモリー性のある表示素子を一体にし、画像表示で きることを確認するための光書き込み記録媒体を作製し た。実施例2で作製した光スイッチング素子の上部電荷 発生層の上に、隔離層として、ポリビニルアルコールの 層を0.2μπの厚さで、スピンコート法により形成し た。

【0041】(表示素子の作製)表示素子の表示層としては以下で示す方法により作製されたカプセル液晶素子を用いた。正の誘電率異方性を有するネマチック液晶E8 (メルク社製)74.8部に、カイラル剤CB15(BDH社製)21 部およびカイラル剤R1011(メルク社製)4.2部を加熱溶解後、室温に戻して、プルーグリーンの色光を選択反射するカイラルネマチック液晶を得た。このブルーグリーンカイラルネマチック液晶10部に、キシレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルとの付加物(武田薬品工業製D-110N)3部と、酢酸エチル100部を加えて均一溶液とし、油相となる液を調製した。一方、ポリビニルアルコール(クラレ社製ポバール217EE)10部を、熱したイオン交換水1000部に加えて攪拌後、放置冷却することによって、水相となる液を調製した。

 なる固形成分に対して2/3質量となる量のポリビニルアルコールを含むポリビニルアルコール溶液 (10%) を加えることにより表示層用塗布液を調整した。125μm厚ITO付きPETフィルム(東レハイビーム) のITO 面上に、上記塗布液を#44のワイヤーバーで塗布することにより、液晶層を形成し、表示素子を作製した。

【0043】(光書き込み記録媒体の作製)前記のように光スイッチング素子の上部電荷発生層の上に形成したポリビニルアルコール隔離層の表面に、完全水性型ドライラミネート接着剤であるディックドライWS-321A/LD-55(大日本インキ化学工業(株)製)を塗布乾燥させて4μm厚の接着層とした。光スイッチング素子に設けた接着層と表示素子の液晶層を密着させ、70℃においてラミネートを行った後、表示素子のPETフィルムの表面にプラックポリイミドBKR-105(日本化薬製)を塗布し、これを張り合わせてモノクロ表示の光書き込み型記録用媒体を得た。

【0044】この光書き込み型記録用媒体を電圧印加装置に接続し、さらに光スイッチング素子に画像様に光を入射させるために、光スイッチング素子の基板にモノクロの液晶パネルを密着させ、その画像からの光を照射するとともに、50Hz300Vの矩形波を4パルス入力し、光書き込み型記録用媒体に画像を形成した。

【0045】比較例1

【0046】比較例2

実施例1において作製された、ITOを積層した透明PET基板上に、電荷輸送層を作製したものを、以下の各溶剤に浸漬して電荷輸送層の表面を評価した。使用した溶媒は、アセトン、酢酸プチル、2ーブタノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドであり、各溶媒中に浸してその表面を観察し、溶媒に対する耐性を調べた。

実施例2の光スイッチング素子において、上部電荷発生*

*層を作製する際、溶媒であるジアセトンアルコールをアセトン (非プロトン系、SP値9.73) に代える他は、同様にして光スイッチング素子を作製したが、OP

は、同様にして光スイッチング素子を作製したが、OP Cセルが膨潤および一部溶解しインピーダンス等を測定 することは不可能であった。

16

比較例3

比較例2と同様に、溶媒としてイソプロポキシプロパノール(プロトン系、SP値8.94)を用いたところ、同様にOPCセルが膨潤および一部溶解しインピーダンス等を測定することは不可能であった。

比較例 4

 125μ m厚のITO付きPETフィルム(東レハイビーム)のITO面上に、下部電荷発生層としてベンズイミダゾールベリレンB2Pを蒸着法により 0.08μ m厚に作製し、この上に電荷輸送層を実施例 2 と同様にして 3μ m厚に形成し、さらにこの上に上部電荷発生層としてベンズイミダゾールベリレンB2Pを蒸着法により 0.08μ m厚に形成して光スイッチング素子を作製した。前記光スイッチング素子の上部電荷発生層の上に、50 Å厚さのAu電極を作製し、OPCセルとした。作製したOPCセルをインピーダンス測定装置に接続し、これに光照射下および暗時下において、交流サイン波50Hzを印加し、その電圧による明暗時のコントラストを測定し光スイッチング特性を測定した。

【0047】 [光スイッチング素子および光書き込み記録媒体の評価]

(1) 実施例1および比較例1の溶媒に対する電荷輸送層の耐性を目視で検査したところ、下記表1に示すように、実施例1の溶媒では、電荷輸送層に変化はなく損傷を与えることはなかったが、比較例の溶媒では表面白濁や最悪の場合として電荷輸送層溶解が生じた。

[0048]

【表 1】

	溶媒	复察結果	評価
実施例	2ープロパノール	変化なし	0
	1ープタノール	変化なし	0
	3ーメチルー3ーヒドロキシ ー2ープタノン	変化なし	0
	4ーメチルー4ーヒドロキシ ー2ーペンタノン	変化なし	0
比較例	アセトン	表面白濁	×
	酢酸プチル	表面白濁	×
	2ープタノン	表面白濁	×
	ジメチルホルムアミド	電荷輸送層 溶解	×
	ジメチルアセトアミド	電荷輸送層 溶解	×

【0049】(2)光スイッチング素子の抵抗成分の電 50 圧依存性の評価

実施例3の光スイッチング素子と比較例4の光スイッチング素子について、インピーダンス特性である抵抗成分の電圧依存性を測定した。測定にはヒューレットパッカード製HP4194Aを用いた。高感度であるためには、より、インピーダンスの抵抗成分の低いことが要求される。暗時は、実施例3および比較例4とも1GΩ/cm²以上の高い抵抗を示した。図4に、同様にして測定した明時のインピーダンス特性を示す。光量としては、ハロゲン光源より、170μW/cm²と1mW/cm²を照射した。図4に示すように、いずれの光量においても、実施例の抵抗成りが比較例よりも小さくなっている。このため、所定の光量を印加した場合の感度としては、より高感度になっていることがわかる。

【0050】(3)光スイッチング素子の抵抗成分の光量依存性の評価

実施例3と比較例4の光スイッチング素子について、インピーダンス特性である抵抗成分の光量依存性を測定した。測定にはヒューレットパッカード製HP4194Aを用いた。図5に、測定した明時のインピーダンス特性を示す。電圧波形としては正弦波で100Hz、100Vを印加した。図5に示すように、いずれの光量においても、実施例3の抵抗成分が比較例4よりも小さくなっている。このため、所定の電圧を印加した場合の光感度としては、より高感度になっていることがわかる。

【0051】(4)光書き込み記録媒体の記録評価 実施例 4で作製した光書き込み記録媒体を用い、図 3で示したような書き込み装置に接続し、光書き込み記録媒体の両電極に電圧を印加し、モノクロカラー画像表示を試みた。書き込みパルスとして矩形波、50Hz、4パルス、300Vppを印加した。この結果、暗部 $(1\mu \text{ w/cm}^2)$ と光 照射部 $(500\mu \text{ w/cm}^2)$ において、光照射部はブルー、暗部はブラックのモノクロ画像が得られた。これは1000回繰りかえし記録したが安定していた。

[0052]

【発明の効果】本発明においては、光スイッチング素子 の上部電荷発生層を作製する際の塗布液の溶媒として、* *前記のごときものを用いたため、上部電荷発生層を作製する際電荷輸送層を損傷することがないので、真空蒸着装置などの高価な装置を用いることなく真空蒸着法による成膜により上部電荷発生層を形成した場合と匹敵する性能を有する光スイッチング素子を作製することができる。また、このような光スイッチング素子を種々の機能素子と組み合わせることにより従来のものと同等のデバイス、たとえば光書き込み型記録用媒体を得ることがで

18

【図面の簡単な説明】

きる。

【図1】 dual CGL構造を有する光スイッチング素子の 断面構造を示す概念図である。

【図2】 本発明の光書き込み型記録用媒体の一例を示す概略図である。

【図3】 本発明の書き込み装置および表示装置の一例を示す概略図である。

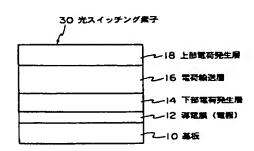
【図4】 実施例3および比較例4の光スイッチング素子のインピーダンスの抵抗成分における電圧依存性を示すグラフである。

「図5」 実施例3および比較例4の光スイッチング素子のインピーダンスの抵抗成分における光量依存性を示すグラフである。

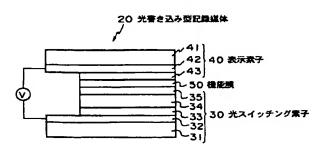
【符号の説明】

- 10 基板
- 12 電極
- 14 下部電荷発生層
- 16 電荷輸送層
- 18 上部電荷発生層
- 20 光費き込み型記録用媒体
- 0 30 光スイッチング素子
 - 40 表示素子
 - 50 機能膜
 - 65 コネクター
 - 70、82 制御手段
 - 84 光パターン生成手段
 - 86 光照射手段

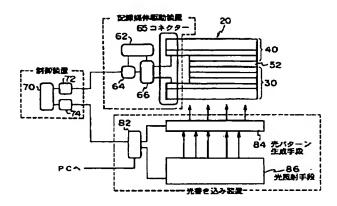
【図1】



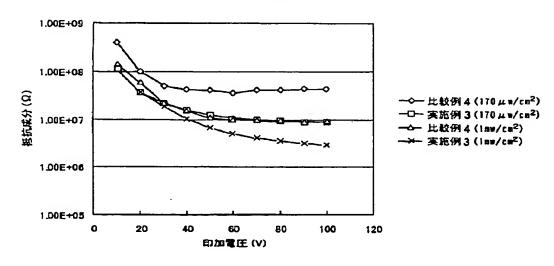
【図2】



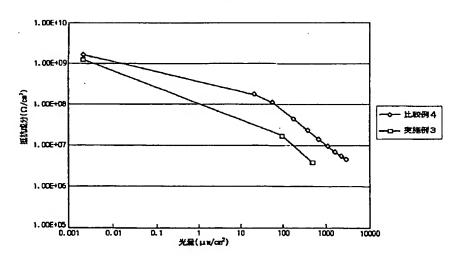
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H079 AA08 AA15 BA01 CA02 CA22 CA23 DA07 DA08 EA14 GA05 2H092 GA05 GA50 JA24 JA28 KA05 MA04 MA05 MA29 NA25 PA13 QA07 QA11 QA13 RA05